

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：55501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550077

研究課題名(和文) サブ μm 粒子規則配列を転写した廃Siからのfcc-人工結晶格子の創製

研究課題名(英文) The microstructure fabrication of ordered three-dimensional silicon films made by the electrochemical reduction of bromosilane by using the inverse- or opal template

研究代表者

友野 和哲 (Tomono, Kazuaki)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40516449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：様々な反応条件下、ポリスチレン粒子鋳型を用いたテトラブロモシランの電析による逆オパールシリコン薄膜の作製を行った。様々な直径のポリスチレン粒子を鋳型として用いた。電気化学過程はサイクリックボルタンメトリーにより調査した。作製したシリコン薄膜のモルフォロジーと光学特性は、電子顕微鏡と絶対反射率測定により確認した。さらに、最適化条件のもと、逆オパールニッケル鋳型を作用極としてオパールシリコン薄膜の電気化学析出に利用した。

研究成果の概要(英文)：The inverse-opal silicon films have been prepared by using ordered polystyrene (PS) templates in an electrochemical reduction of tetrabromosilane under various conditions. Self-assembled PS colloidal crystals with different diameters were used as templates. The electrochemical process was investigated by cyclic voltammetry. Scanning electron microscopy and absolute reflectance measurement confirm the morphology and optical property of the deposited silicon films. Moreover, the inverse-opal nickel template as the working electrode was subjected to the electrodeposition of opal silicon films under the optimized conditions.

研究分野：無機分析化学 リサイクル工学

キーワード：再資源化 プロモシラン 廃シリコン 電気化学的手法 幾何学シリコン膜

1. 研究開始当初の背景

太陽電池は二酸化炭素の実質的な排出なしで、光エネルギーを電気エネルギーに変換できることから、低炭素社会の実現をなし得る無尽蔵のエネルギーシステムといえる。WBGU(ドイツ連邦政府地球気候変動諮問委員会)が推奨した Energy vision2100 では、2100 年までに太陽光エネルギーの割合が世界エネルギー需要の 60%以上になるように、太陽光の利用を促進するべきだと提言している。太陽電池として、様々な材料の研究がなされているが、信頼性・耐久性・高エネルギー変換効率・製造システムの確立・製造コストの観点から、今後もシリコン系太陽電池が継続して使用されると考えられる。シリコン系太陽電池は、シリコンインゴットをワイヤーソーにより切削加工されることで得られる。その際、60%の切断ロス(廃シリコン)が発生するが、特に有効利用されることなく産廃処理されているのが現状である。

廃シリコンの再生技術は、欧州・アジアを中心に精力的に進められており、日本では冶金学的(溶融法)手法によるリサイクルが主流と言える。しかし、廃シリコンに含まれる不純物の完全除去が困難であり、冶金学的手法によるリサイクル法の確立には至っていない。冶金学的手法の対極に位置する方法として化学的(クロロ化反応およびブロモ化反応)手法がある。冶金学的手法が、不純物を逐次的に除去する方法に対して、化学的手法では、不純物を多く含む廃シリコンから、シリコン成分を抽出する方法であり、不純物許容量は高い。我々はこれまでに、廃シリコンのブロモ化反応に関する研究を進め、冶金学的手法の課題である砥粒成分(炭化ケイ素)の除去が不要であることを明らかにしてきた。また、ブロモ化反応により得られるブロモシランは常温常圧で液体であり、操作性・運搬性に関してクロロシラン(気体)に比べて有利であることが分かっている。

我々は、ブロモシランをシラン源として、電気化学的手法によるシリコンへの変換を検討してきた。ブロモシランは液体のため、シラン濃度や電析浴温度などの電析反応条件の自由度が高いことが分かっている。

2. 研究の目的

本研究では、廃シリコンから得られるブロモシランをシラン源として、電気化学的手法を用いて、逆オパール構造あるいはオパール構造であるシリコン析出物の創製を目的とした。クロロシランをシラン源とする電気化学的手法に関する報告は存在するが、常温で気体であるクロロシランの情報が液体であるブロモシランに適用できるとは限らない。フォトニック結晶を代表とする規則配列を持つシリコンを電気化学的に作製できる方法を確立できれば、液体であるブロモシランの付加価値は高まり、常温・ウェットプロセスという低コストリサイクル法に貢献でき

る。電気化学的手法は、大面積基板に適用可能であり、膜厚も通過電気量により精密に制御できる。

3. 研究の方法

(1)PS(ポリスチレン)粒子の鋳型作製

①ITO(インジウムドーパ酸化スズ透明導電膜)電極の親水化処理

ITO 基板($10\Omega/1.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$)は、アセトン中で 10 分間超音波洗浄した後、メタノール中で 10 分間、続いて蒸留水中で 10 分間超音波洗浄した。洗浄した ITO 基板を浸漬液($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3 = 2:1:3$)に 2 週間漬け、親水処理を行った。親水処理後、ITO 基板を蒸留水で洗浄した。

②PS 粒子鋳型の作製

親水処理後の ITO 基板は PS 粒子サイズ ($0.24 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m}$)及び、PS 粒子懸濁液濃度(20 倍, 50 倍, 100 倍, 200 倍希釈)の条件で検討し、乾燥機中で一晩置いた。乾燥機中の温度は 50°C , 60°C , 70°C , 80°C に変更し、最適条件を検討した。

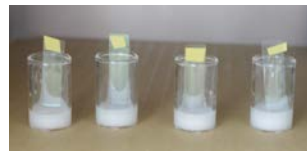


図 1.乾燥機中の PS 粒子膜の作製の様子

(2) 逆オパールシリコン薄膜の作製

作用極は PS 粒子付 ITO 基板、対極には Pt 線($0.2 \text{ mm}\phi$)、参照極には Ag 線($0.6 \text{ mm}\phi$)をらせん状に加工したものを用いた。イオン液体として 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム-ビス(トリフルオロメタンスホニル)イミドを用いて、Ar ガスで置換されたグローブボックス内でセルに入れた。続いてブロモシランを加え、攪拌することで電解液とした。

(3) オパールシリコン薄膜の作製

① 逆オパール鋳型の作製

作用極は PS 粒子付 ITO 基板、対極には Pt 板($1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$)、参照極には Ag/AgCl を用いた。

② 逆オパールマンガン酸化物薄膜の作製

硫酸マンガン(1.0 mM)およびテトラブチルアンモニウム(10 mM)を窒素ガスにより脱気した溶液を電解液として用いた。印加電位を、 $+1.0\text{V}$ (vs Ag/AgCl)に固定し、電析時間を 30~60 分とした。

③ 逆オパールニッケル薄膜の作製

硫酸ニッケル(II)六水和物、尿素及びほう酸を蒸留水に溶解させ、電解液とした。電気化学析出中は、マグネチックスターラーによる電解液の攪拌を行った(図 2)。電気化学析出後、ITO 基板を蒸留水で洗浄し、THF に一晩浸漬し、PS 粒子の完全除去を行った。

④ 逆オパールニッケル薄膜を鋳型としたオパールシリコンの電気化学的作製

作用極にニッケル付 ITO 基板、対極に炭

素板(1.0 × 5.0 cm²), 参照極に Pt らせん(0.5 mmφ)を用いた。電解液の調整は, Ar ガスで置換されたグローブボックス内で行った。NBu₄Br(テトラブチルアンモニウムブロミド)の入ったセルに, PC(炭酸プロピレン)と SiBr₄を添加して電解液とした。

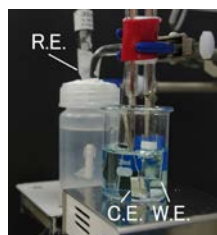
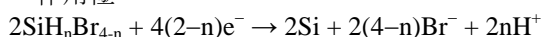


図 2. 逆オパールニッケルの作製の様子

(4) 電気化学的手法による Si 析出

電気化学的手法は, 一般的な三電極式セルを用いて, 不活性ガス雰囲気下で実施した(図 3)。作用極および対極の種類によらず, 以下の反応が進行していると考えられる。

・作用極



・対極

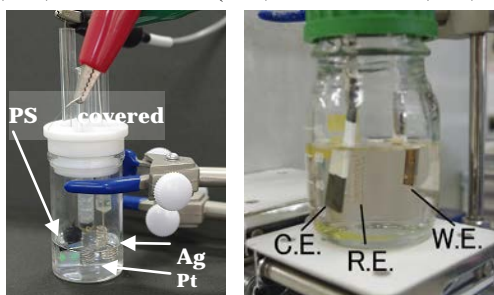
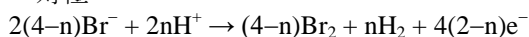


図 3.(左)イオン液体用(右)炭酸プロピレン用電気化学セル; 作用極にシリコン(茶色)の析出物, 対極に臭素(黄色)が発生

4. 研究成果

(1) PS 粒子鑄型の作製

PS 粒子径によらず, 低い懸濁液濃度(100 倍, 200 倍)と高温(70°C, 80°C)の堆積条件では, 再現性が良い PS 粒子鑄型が作製できなかった。最適条件の結果を表 1 に示す。

表 1. PS 粒子鑄型の最適条件

粒子径	濃度	乾燥機温度
0.24 μm	20 倍	50°C
0.5 μm	50 倍	50°C
1.0 μm	50 倍	60°C
1.5 μm	50 倍	60°C

図 4 には, 最適条件で作製した PS 粒子鑄型の SEM 画像を示す。いくつかの欠陥が観察されたが, 全ての粒子径で基板全体に積層できることが分かった。また, 粒子径 0.24 μm および 0.5 μm では, 再現性良く 17 層あるいは 10 層の厚みを持った PS 粒子鑄型が得られた。図 5 には, Tilted-SEM 画像を示す。主と

して立方最密構造(Cubic close packed structure; ccp)であり, 積層欠陥として六方最密構造(Hexagonal close packed structure)がランダムに混在した。長周期構造を持つ PS 粒子鑄型の作製を試みたが, 最適化には至らなかった。

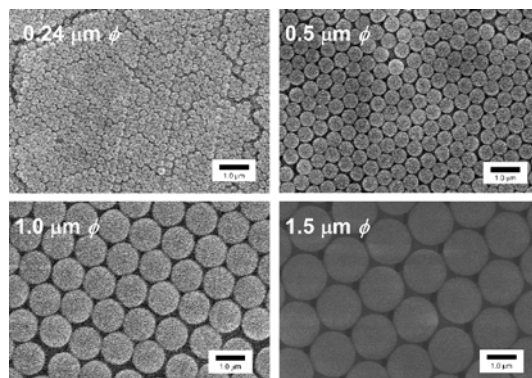


図 4. 各サイズによる PS 粒子鑄型の SEM 像

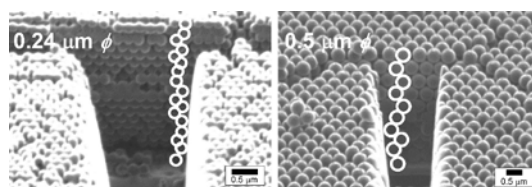


図 5. PS 粒子鑄型(0.24, 0.5 μm)の断面 SEM 像

(2) 逆オパールシリコン薄膜の作製

掃引電位を 0 ~ -4 V(廃 Si 由来のプロモシランは 2 ~ -4 V), 走査速度を 20 mV/s, サイクル数を 5 サイクルに設定し, プロモシランの有無による電解電位の検討を行った。図 6 に, サイクリックボルタモグラムの結果を示す。

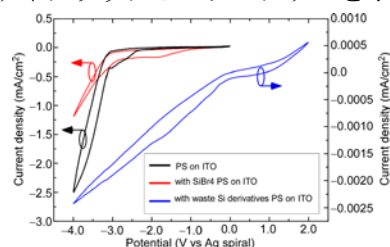


図 6.CV 結果

プロモシランを含まない反応系の CV 結果から, -3.0 V 付近にピークトップを持つ還元電流が観測された。これは, -3.0 V 付近において PS 粒子の分解がおきることを示している。続いて, SiBr₄を含む反応系の測定から, -2.0 V 付近にピークが観測された。これより, -2.0 V より負の電位でシリコンの電析が可能であることがわかった。以後, 全ての実験の印加電位は, -2.5 V に決定した。さらに, 廃 Si 由来のプロモシランを含む反応系では, 明確な還元電流を得ることが出来なかった。これは廃 Si 由来のプロモシランは, 主として SiHBr₃が多く含まれており, 溶媒であるイオン液体への溶解度の低下が考えられる。一方で, プロモ化反応により廃シリコンからプロモシランを得る際, 反応温度を制御することで, SiBr₄を多く含むプロモシラン液を作製で

きることはわかっている。

PS 粒子径 $0.5\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ で作製した PS 粒子付 ITO 基板を作用極とし、電位を -2.5V 、電析時間を 60 分に設定し、 SiBr_4 をシラン源とした電気化学析出を行った。電析後、THF によって PS 粒子を除去した後の SEM 画像を図 7 に示す。

析出物は、各粒子径を反映した逆オパール構造を形成することがわかった。一方で、 $0.5\mu\text{m}$ では粒子間は密に析出しているのに対し、粒子径が大きくなるにつれ、粒子間の隙間にシリコンが析出しないことが分かった。この結果は、PS 粒子鑄型の凹凸を結晶核としてシリコンが析出するため、PS 粒子径が小さいほうが大きいものに比べて凹凸が多く、シリコンが空隙に析出しやすいと考えられる。

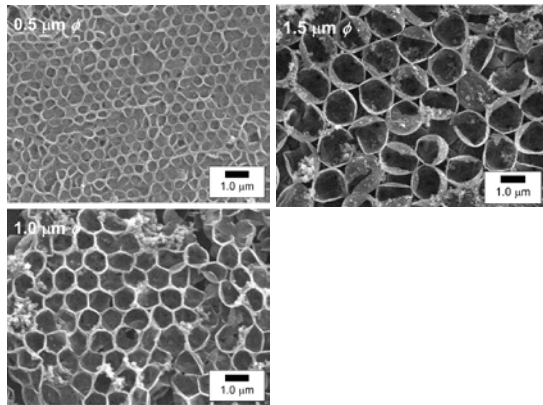


図 7.逆オパールシリコンの SEM 像

続いて、電析時間の検討を行った。PS 粒子径を $0.5\mu\text{m}$ に固定して、電析時間を 10 分、30 分、60 分、90 分に変更した。電析時間変化の SEM 画像を図 8 に示す。電析時間によらず、PS 粒子径($0.5\mu\text{m}$)に依存した逆オパール構造を形成することがわかった。また、電析時間を延ばすほど、PS 粒子の空隙を埋められることがわかった。一方、長い電析時間では、シリコンに包括される PS 粒子の完全除去が困難であることが分かり、最適電析時間を 10 分とした。

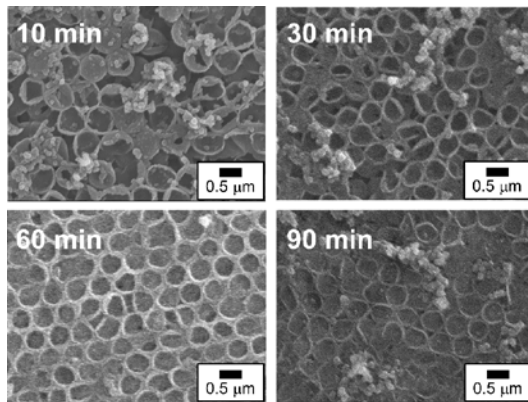


図 8. 電析時間変化の SEM 像

(3)作製膜の光学特性

得られた逆オパールシリコン膜の写真を図 9 示す。同一基板を撮影した写真であり、基板

の傾ける角度によって基板表面の析出物の色が変化し、構造色を有していることを目視で確認した。尚、基板表面をイオン液体で被膜しない場合、空气中で徐々に酸化されることが分かった。

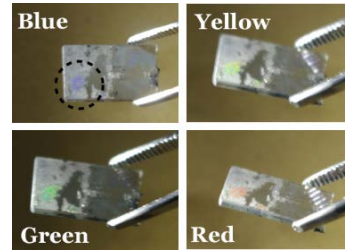


図 9.逆オパールシリコン薄膜の構造色写真

図 10 には、目視で構造色を有した逆オパールシリコン薄膜の絶対反射率測定の結果を示す。入射角度を 10° 刻みで変化させると、極大反射波長がブルーシフトすることが分かる。理論式の構築(ブラッグ式およびスネル式)を行ったが、逆オパール結晶であるため、空気相とシリコン相が逆の関係となる。オパール構造のシリコン相の中心で光が反射すると仮定しているため、誤差が生じ、実測値と理論値の完全一致には至っていない。

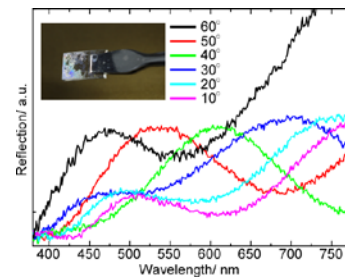


図 10.絶対反射率測定結果

(4) オパールシリコン薄膜の作製

オパールシリコンを作製するために、PS 粒子鑄型を利用して、逆オパール鑄型を作製し、その空隙にシリコンを電析することで、オパールシリコンの作製を試みた。

当初、マンガン酸化物による逆オパール鑄型の作製を行ったが、PS 粒子を除去する際に、有機溶媒によってマンガン酸化物が剥離(溶解)することがわかった。そこで、マンガン酸化物に代わり、ニッケルの逆オパール鑄型の作製を行った。掃引電位を $0\sim -4\text{V}$ 、走査速度を 20mV/s し、硫酸ニッケルの有無による電解電位の検討を行った。図 11 に、サイクリックボルタモグラムを示す。

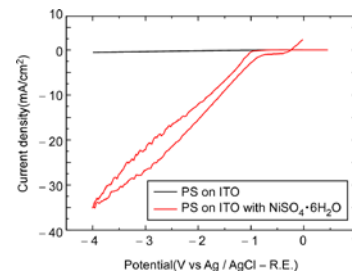


図 11.CV 結果

硫酸ニッケルを含む水溶液では、 $-1.0V$ において還元電流が観測され、 $-1.0V$ より負の電位でニッケルの析出が起きることが分かった。また、溶液を攪拌することで、密な逆オパールニッケル鑄型が作製できることがわかった(図 12)。

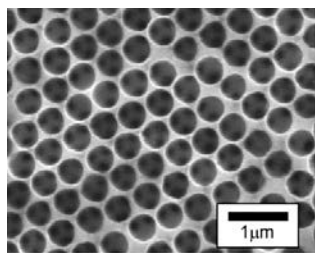


図 12. 逆オパールニッケル鑄型の SEM 像

上記、最適化された逆オパールニッケル鑄型を作用極として、シリコン電析における印加電位を検討した(図 13)。結果、 $SiBr_4$ の有無により、 $-2.8V$ をピークトップに持つ還元電流が観測された。以後、シリコンの析出を確実にするために、印加電位を $-3.5V$ に設定し、実験を進めた。 $SiBr_4$ をシリコン源とする析出物の SEM 画像を図 13 に示す。結果として、逆オパールニッケルの空隙にシリコンが析出せず、逆オパールニッケルの表面上にシリコンが析出した。ニッケル表面の凹凸を結晶核の起点として優先的に表面への析出が誘起されたと考えている。

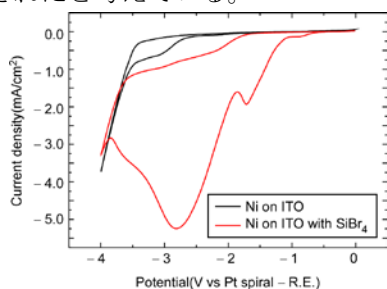


図 13.CV 結果

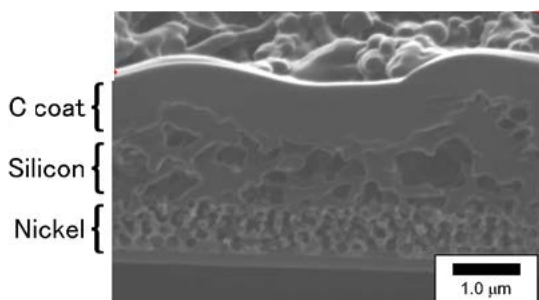


図 14.シリコン析出後の断面 SEM 像

PS 粒子サイズ、浴温度、印加電位などを検討し、逆オパールニッケルの空隙にブロモシランの供給が起こりやすい条件を検討した。粒子サイズ $0.24\mu m$ 、印加電位 $-3.0V$ 、攪拌しながらブロモシランの電析を行うことで、一部分だけ充填された析出物を確認した。図 15 に SEM 像を示す。この薄膜の TEM-EDS 分析による断面 TEM 像、元素マッピングおよび EDS スペクトルを図 16 に示す。得られた析

出物は主として、ニッケルとシリコンで構成されており、元素マッピングより、わずかながら空隙にシリコンが充填されていることが分かった。一方、空隙へのシリコン充填が充分ではなく、今後の方針としては、粒子サイズの拡張と印加電位の貴側への変更が必要と考えている。また、オパールシリコンの作製に関する研究の過程で、 $+1.0V$ の印加電位を与えることで、ニッケル鑄型を除去(溶解)出来ることがわかった。

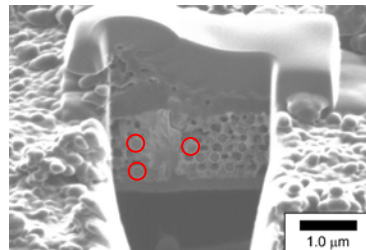


図 15.一部 Si 析出した断面 SEM 像

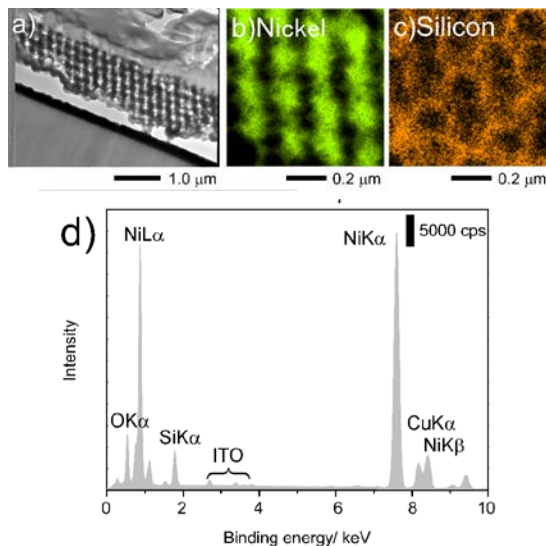


図 16.(a)断面 TEM, (b-c)元素マッピング, (d)EDX スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

国際学会

1. K. Tomono, R. Sakamoto, M. Okada, S. Kakiyama, Y. Tamaki, Y. Yahata, "Electrochemical decomposition of bromosilanes made from kerf loss silicon and deposition of crystalline silicon", poster, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu (USA), Dec, 17, 2015.

国内学会

2. 友野和哲, 坂本遼, 岡田雅広, 柿原俊太, 田巻義規, 「Si 切屑のブロモ化反応での

- Fe 触媒の検討とプロモシランからの Si 薄膜作製」, ATP ポスター, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24 日, 1PC-063
3. 友野和哲, 岡田雅広, 坂本遼, 八幡侑馬, 「廃棄物 Si 由来のプロモシランを用いたオパール Si 薄膜の作製」, 口頭, 第 18 回化学工学会学生発表会, 福岡大学, 2016 年 3 月 5 日, P12.
 4. 友野和哲, 岡田雅広, 八幡侑馬, 坂本遼, 「高純度 Si を含む水性クーラント由来廃棄物 Si の各種分析による組成解析」, ポスター, 2015 日本化学会中国四国支部大会, 岡山大学, 2015 年 11 月 15 日, 15P-42
 5. 坂本遼, 岡田雅広, 八幡侑馬, 友野和哲, 「水性クーラント由来の廃棄物シリコンを原料とするプロモシランの合成」, 口頭, 2015 日本化学会中国四国支部大会, 岡山大学, 2015 年 11 月 15 日, 15EG-08
 6. 友野和哲, 岡田雅広, 坂本遼, 八幡侑馬, 「水性クーラントの使用に由来する廃シリコンの組成分析」, ポスター, 日本高専学会第 21 回年会, 徳山工業高等専門学校, 2015 年 8 月 29 日, P413. (優秀ポスター賞受賞)
 7. 友野和哲, 岡田雅広, 坂本遼, 八幡侑馬, 田畑美瑞咲, 市村脩平, 「水性クーラントを用いた廃シリコンの含有物分析」, ポスター, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2015 年 6 月 27 日, AC-1-0001.
 8. 友野和哲, 松岡優佳, 坂本遼, 国光真弥, 市村脩平, 佐伯雅弘, 「廃シリコンを出発物質とする 3 次元幾何学シリコン膜の電気化学作製」, ポスター, 日本化学会第 95 回春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日, 2PB-100.
 9. 友野和哲, 松岡優佳, 坂本遼, 国光真弥, 「廃 Si 由来のプロモシランから PS 粒子を鋳型とした逆オパール Si の創製」, 口頭, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 山口大学吉田キャンパス, 2014 年 11 月 9 日, 2F01.
 10. 友野和哲, 松岡優佳, 国光真弥, 飯田龍也, 坂口麻由美, 市村脩平, 中山雅晴, 坂本遼, 「PS 粒子を用いたプロモシランからの幾何学 Si 構造の析出」, ポスター, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2014 年 6 月 28 日, IC-4-003.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

友野研究室

<http://tomonolab.web.fc2.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

友野 和哲 (TOMONO, Kazuaki)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号 : 40516449

(2) 研究分担者

加藤 裕基 (Kato, Yuki)

宇部工業高等専門学校・一般科・講師

研究者番号 : 50707130

白根 竹人 (SHIRANE, Taketo)

宇部工業高等専門学校・一般科・講師

研究者番号 : 70615161